

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-148895

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/075	5 1 1			
C 08 L 83/04	L R S	8319-4 J		
G 03 F 7/004	5 0 3			
H 01 L 21/027				
	7352-4M		H 01 L 21/ 30 3 0 1 R	
			審査請求 未請求 請求項の数 8(全 5 頁)	

(21)出願番号	特願平4-296954	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成4年(1992)11月6日	(72)発明者	山舎 有香 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	富川 真佐夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	浅野 昌也 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびこれを用いたパターン形成方法

(57)【要約】

【構成】本発明は、アルカリ可溶性シロキサンポリマー、光によって反応促進剤を発生する化合物、および溶剤を主成分とする感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性シロキサンポリマーが、アルコキシシランに水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液から、水および触媒を除去して得られるアルカリ可溶性シロキサンポリマーであることを特徴とする感光性樹脂組成物およびこれを用いたパターン形成方法に関する。

【効果】本発明の感光性樹脂組成物は、塗布性に優れており、塗布後の被膜にムラ、筋などの欠陥が発生しない。また、保存中も粘度変化、塗布性劣化がなく、保存安定性が優れている。さらに、プロセスラティチュードが広く、パターン加工容易性を有している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) アルカリ可溶性シロキサンポリマー、
 (2) 光によって反応促進剤を発生する化合物、および
 (3) 溶剤を主成分とする感光性樹脂組成物において、
 アルカリ可溶性シロキサンポリマーが、アルコキシラン
 に水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液
 から、水および触媒を除去して得られるアルカリ可溶性
 シロキサンポリマーであることを特徴とする感光性樹脂
 組成物。

【請求項2】アルカリ可溶性シロキサンポリマーが、アルコキシランに水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液から疎水性有機溶剤を用いて抽出した有機層を水洗することによって、水および触媒を除去して得られるアルカリ可溶性シロキサンポリマーであることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】アルカリ可溶性シロキサンポリマーの原料であるアルコキシランが、下記一般式(1)で表されるアルコキシランであることを特徴とする請求項1または2記載の感光性樹脂組成物。

$R_x Si(OR')_{4-x}$ (1)

(ただし、R、R'は同一もしくは異なっていてもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アリル基、フルオロアルキル基を表す。また、xは0～3の整数である。)

【請求項4】光によって反応促進剤を発生する化合物が光酸発生剤であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】光によって反応促進剤を発生する化合物が光塩基発生剤であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】請求項1～5いずれか記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥後、マスクを介して露光し、つづいて現像することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】マスクを介して露光後、現像前に、加熱することを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

【請求項8】現像に用いられる現像液がアルカリ水溶液であることを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ可溶性シロキサンポリマーを含有した感光性樹脂組成物およびこれを用いたパターン形成方法に関するものであり、さらに詳しくは塗布性および保存安定性の優れた感光性樹脂組成物およびこれを用いたパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シロキサンポリマーを得る方法としては、クロロシランを加水分解縮合させる方法が古くから

知られている。しかし、この方法では原料が塩素化合物であるために、得られるシロキサンポリマーにクロロイオンが混入し、電子材料用途には適さないものであった。

【0003】このクロロイオンの混入を防ぐ方法としてアルコキシランを原料とする方法が開示されている。すなわち、親水性溶媒中でアルコキシランを水および触媒を加えて加水分解縮合させ、その溶液を大量の水に投入し、ポリマーを再沈させるというものである。

10 【0004】しかし、この方法では、得られる感光性樹脂組成物の塗布性は悪く、保存安定性にも劣るものであった。さらに、本組成物を使用したパターン形成のプロセスにおいても、ブリベーキ状態で膜が硬化しやすく、現像残膜が残るという問題を有していた。

【0005】すなわち、塗布性不良の原因について本発明者らが詳細な検討を行なったところ、シロキサンポリマーが疎水性であるにもかかわらず、加水分解のために加えた水の過剰分や縮合反応によって生成した水の除去が不十分であるため、溶剤成分に水が含まれていることが主要原因であることが判った。

20 【0006】また、保存安定性不良およびパターン形成不良については、加水分解促進用に加えた触媒の除去についても不十分であるために、保存中に徐々に加水分解縮合が進行していることが主原因であることが判った。

【0007】つまり、水の除去のみ、あるいは触媒の除去のみでは塗布性の向上、保存安定性の向上のいずれをも達成不可能なことが判明した。すなわち、水の除去のみを行なって塗布性の向上を図っても、触媒が存在する限りは脱水縮合反応の進行によって水が生成するため、経時に塗布性が劣化してしまうのである。また、触媒の除去のみを行なって保存安定性の向上を図っても、水の存在は加水分解を十分に進行させてしまうのである。

【0008】すなわち、水および触媒の双方を除去した場合のみ、塗布性および保存安定性が共に優れた感光性樹脂組成物が得られることを見出だし、本発明に到達したものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、塗布性および保存安定性が共に優れた感光性樹脂組成物、およびこれを用いた、現像残膜がなくプロセスラティチュードの広いパターン形成方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、(1) アルカリ可溶性シロキサンポリマー、(2) 光によって反応促進剤を発生する化合物、および(3) 溶剤を主成分とする感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性シロキサンポリマーが、アルコキシランに水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液から、水および触媒を除去して得られるアルカリ可溶性シロキサンポリマーであることを特徴とする感光性樹脂組成物によ

り達成される。

【0011】以下、本発明の構成を順に説明する。

【0012】本発明において用いられるアルカリ可溶性シロキサンポリマーは、アルコキシランに水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液から、水および触媒を除去して得られるものである。

【0013】アルカリ可溶性シロキサンポリマーの原料となるアルコキシランは、そのアルコキシ基が加水分解性を有しているものであれば、特に限定されないが、好ましくは、次の一般式(1)で表されるものである。

【0014】



(ただし、R、R'は同一もしくは異なっていてもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アリル基、フルオロアルキル基を表す。また、xは0～3の整数である。)一般式(1)で表されるアルコキシランの具体例としては、テトラヒドロキシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフルオロメチルメトキシシラン、トリフルオロエチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。好ましくは、メチルトリメトキシシラン40～100モル%、フェニルトリメトキシシラン0～40モル%、およびジメチルジメトキシシラン0～40モル%から成る組成物であり、さらに好ましくはメチルトリメトキシシラン50～80モル%、フェニルトリメトキシシラン10～30モル%、およびジメチルジメトキシシラン10～40モル%から成る組成物である。

【0015】アルコキシランの加水分解縮合反応は無溶媒で行っても良いが、通常は溶媒中で行なわれる。溶媒としては、有機溶媒が好ましく、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジエチルエーテル、酢酸エチル、ヘキサン、シクロヘキサン、ノルマルブタノールなどの疎水性有機溶媒がさらに好ましい。溶媒の量としては、任意に選択可能であるが、アルコキシラン1重量に対して、0.1～3.0倍重量の範囲で用いるのが好ましい。

【0016】加水分解縮合反応をさせるために用いられる水としては、イオン交換水が好ましく、その量としては、アルコキシラン1モルに対して、1～4倍モルの範囲で用いるのが好ましい。また、加水分解縮合反応させるために用いる触媒は酸触媒が好ましく、塩酸、硫酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、リン酸、ほう酸などが好ましい例としてあげられる。

【0017】加水分解縮合反応の温度および時間としては、反応系の凝固点から沸点の範囲で適宜選択される

が、高分子量のシロキサンポリマーを得るには、還流下で数時間行なうのが好ましい。

【0018】反応溶液から水および触媒を除去する方法としては特に限定されない。例えば、イオン交換樹脂、イオン交換繊維、モレキュラーシーブなどの吸着剤および乾燥剤などを用いて行うことができるが、好ましくは、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジエチルエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの疎水性有機溶剤を用いて該反応溶液からシロキサンポリマーを抽出し、その有機層を水洗する方法である。上記疎水性有機溶剤の中で特に好ましいものは、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、酢酸エチルである。有機層を水洗後、さらに完全に水分を除去するために、無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウムなどの乾燥剤を用いることも可能である。

【0019】水洗後、あるいは水洗乾燥後の溶液に、光によって反応促進剤を発生する化合物を加え感光性樹脂組成物とすることも可能であるが、必要に応じて、溶剤を追加あるいは除去して粘度を調製すること、あるいは溶剤を除去してシロキサンポリマーを単離し、再び所望の溶剤に溶解してから、光によって反応促進剤を発生する化合物を加え、感光性樹脂組成物とすることも好ましく行われる。感光性樹脂組成物中のアルカリ可溶性シロキサンポリマーの好ましい配合割合としては、10～60重量%である。

【0020】ここで用いられる溶剤としては、イソプロパノール、ノルマルブタノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルセロソルブアセテート、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを挙げることができる。

【0021】光によって反応促進剤を発生する化合物としては、特に限定されないが、光酸発生剤、あるいは光塩基発生剤が好ましい。具体的には、光酸発生剤としては、ベンゾイントシレート、トリ(ニトロベンジル)フォスフェート、トリアニソインフォスフェート、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩など、光塩基発生剤としては、ニトロベンジルシクロヘキルカルバメート、ジ(メトキシベンジル)ヘキサメチレンジカルバメートなどを挙げることができる。これらの化合物の使用量としては、シロキサンポリマーに対して、0.1～5.0重量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは、0.2～2.0重量%である。

【0022】次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法を順に説明する。本発明の感光性樹脂組成物をスピッナー、ディッピングなどの公知の方法によってシリコンウェハー、セラミックス板などの基板上に塗布し、乾燥する。乾燥後の膜厚としては、0.5～5.0μm、乾燥温度としては、50～150°Cの範囲にあることが好ましい。

【0023】乾燥後、マスクを介して露光する。露光に際しては、“PLA”（キヤノン製紫外線露光機）などの露光機を用い、 $200\sim2000\text{mJ/cm}^2$ 程度（365nm）を露光すればよい。

【0024】露光後、加熱（ポストエクスピージャーベーク）を行うことが好ましい。ポストエクスピージャーベークを行うことによって、露光によって発生した反応促進剤の作用により露光部の重合化が進行し、未露光部との現像液溶解度差が広がり、解像コントラストが向上するという効果が得られる。ポストエクスピージャーベークの温度範囲としては、 $50\sim150^\circ\text{C}$ 、時間としては、30秒～5分間が好ましい。

【0025】つづいて、現像を行う。現像方法としては、現像液に10秒～10分間浸漬することが好ましい。現像液としては、“NMD-3”（東京応化工業製フォトレジスト用現像液）などのアルカリ水溶液を用いることが好ましい。現像後、水洗し、乾燥することにより、パターンが形成される。

【0026】さらに、必要に応じて、再露光を行うことにより、その後のキュアを完全に行なうことができる。

【0027】さらに、パターン形成された膜を通常のキュア温度である $250\sim500^\circ\text{C}$ 程度まで加熱し、キュアすることによって、所望のバーニングされた膜を得ることができる。

【0028】本発明の感光性樹脂組成物は、半導体素子の保護膜、層間絶縁膜、導波路形成用材料、位相シフター用材料、さらには各種電子部品の保護膜として用いることができるが、これらに限定されない。

【0029】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0030】実施例1

メチルトリメトキシシラン136g（1.0mol）をジイソブチルケトン50gに溶解し、イオン交換水60g、酢酸3gを攪拌しながら加えた。得られた溶液を加熱し、還流させながら、24時間反応させた。その後、酢酸ブチル500gを用いてシロキサンポリマーを抽出し、有機層にイオン交換水200gを加えて振とうし、静置後、水層を分離除去した。得られた有機層を濃縮し、ニトロベンジルシクロヘキシカルバメート0.2gを加え、感光性樹脂組成物を得た。

【0031】この感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコーターを用いてコートしたところ、ムラのない良好な膜が得られ、良好な塗布性を示した。また、この感光性樹脂組成物は室温で3ヶ月保存後も、粘度上昇は見られず、塗布性の劣化も見られず、良好な保存安定性を有していた。

【0032】塗布膜をホットプレートを用いて、 100°C で5分乾燥後、所望のマスクを介して、 1500mJ/cm^2 （365nm）露光した。ホットプレートを用

いて 100°C で1分間、ポストエクスピージャーベークを行なった後、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液で1分間浸漬現像した。つづいて水洗し、乾燥したところ、最小 $0.5\mu\text{m}$ の良好なL&Sパターンが得られた。

【0033】比較例1

実施例1と同様に、メチルトリメトキシシラン136g（1.0mol）をジイソブチルケトン50gに溶解し、イオン交換水60g、酢酸3gを攪拌しながら加えた。得られた溶液を加熱し、還流させながら、24時間反応させた。得られた溶液を濃縮して、ニトロベンジルシクロヘキシカルバメート0.2gを加え、感光性樹脂組成物を得た。

【0034】この感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコーターを用いて塗布したところ、多数のクレーター状のムラが見られ、塗布性に劣るものであった。さらに、この感光性樹脂組成物は室温保存により、粘度上昇が見られ、保存安定性にも劣るものであった。

【0035】また、この塗布膜を、実施例1と同様にパターン形成したところ、ブリベーカーが強いと未露光部に現像残膜が残りやすく、プロセスラティチュードが狭かった。

【0036】実施例2

メチルトリメトキシシラン190g（1.4mol）、ジメチルジメトキシシラン72g（0.6mol）、フェニルトルメトキシシラン7.9g（0.4mol）をメチルイソブチルケトン90gに溶解し、これに、イオン交換水120g、リン酸10gを攪拌しながら加えた。得られた溶液を加熱し、還流させながら、3時間反応させた。その後、メチルイソブチルケトン1000gを用いてシロキサンポリマーを抽出し、有機層をイオン交換水1000gを加えて振とうし、静置後、水層を分離除去した。得られた有機層を濃縮して、シロキサンポリマーを得た。このポリマー20gをプロピレングリコールモノメチルエーテル30gに溶解し、さらにベンゾイントシレート0.1gを加え、感光性樹脂組成物を得た。

【0037】この感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコーターを用いてコートしたところ、ムラのない良好な膜が得られ、良好な塗布性を示した。また、この感光性樹脂組成物は室温で3ヶ月保存後も、粘度上昇は見られず、塗布性の劣化も見られず、良好な保存安定性を有していた。

【0038】塗布膜をホットプレートを用いて、 100°C で5分乾燥後、所望のマスクを介して、 600mJ/cm^2 （365nm）露光した。ホットプレートを用いて 100°C で1分間、ポストエクスピージャーベークを行なった後、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液で1分間浸漬現像した。つづいて水洗し、乾燥したところ、最小 $0.5\mu\text{m}$ の良好なL&S

& S パターンが得られた。

【0039】比較例2

実施例2と同様に、メチルトリメトキシシラン190 g (1.4 mol)、ジメチルジメトキシシラン72 g (0.6 mol)、フェニルトルメトキシシラン7.9 g (0.4 mol)をメチルイソブチルケトン90 gに溶解し、これに、イオン交換水120 g、リン酸10 gを攪拌しながら加えた。得られた溶液を加熱し、還流させながら、3時間反応させた。得られた溶液をイオン交換水1000 gに加えて攪拌し、静置した後、白色の沈殿したシロキサンポリマーを濾別し、50°Cで8時間真空乾燥した。得られたポリマー20 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル30 gに溶解し、さらにベンゾイントシレート0.1 gを加え、感光性樹脂組成物を得た。

【0040】この感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコーターを用いてコートしたところ、ムラのない良好な膜が得られ、良好な塗布性を示した。しかし、室温保存で急激な粘度上昇が見られ、1ヶ月保存後にはゲル化し、保存安定性に劣るものであった。

【0041】また、この塗布膜を、実施例2と同様にパターン形成したところ、ブリベーカーが強いと未露光部に現像残膜が残りやすく、プロセスラティチュードが狭かった。

【0042】実施例3

テトラメトキシシラン304 g (2.0 mol)、メチルトリメトキシシラン136 g (1.0 mol)、ジメチルジメトキシシラン60 g (0.5 mol)をメタノール100 gに溶解し、これに、イオン交換水200 g、塩酸15 gを攪拌しながら加えた。得られた溶液を加熱し、還流させながら、8時間反応させた。その後、この溶液をイオン交換樹脂1 kgを充填したカラムに通し、水および触媒を除去し、得られた有機層を濃縮して、シロキサンポリマーを得た。このポリマー20 gを

プロピレングリコールモノメチルエーテル30 gに溶解し、さらにトリ(ニトロベンジル)フォスフェート0.1 gを加え、感光性樹脂組成物を得た。

【0043】この感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコーターを用いてコートしたところ、ムラのない良好な膜が得られ、良好な塗布性を示した。また、さらに、この感光性樹脂組成物は室温で3ヶ月保存後も、粘度上昇は見られず、塗布性の劣化も見られず、良好な保存安定性を有していた。

【0044】塗布膜をホットプレートを用いて、100°Cで5分乾燥後、所望のマスクを介して、600 mJ/cm² (365 nm) 露光した。ホットプレートを用いて100°Cで1分間、ポストエクスピージャーベークを行なった後、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液で1分間浸漬現像した。つづいて水洗し、乾燥したところ、最小0.5 μmの良好な L&S パターンが得られた。

【0045】比較例3

実施例3と同様に、テトラメトキシシラン304 g

(2.0 mol)、メチルトリメトキシシラン136 g (1.0 mol)、ジメチルジメトキシシラン60 g (0.5 mol)をメタノール100 gに溶解し、これに、イオン交換水200 g、塩酸15 gを攪拌しながら加えた。得られた溶液を加熱し、還流させながら、8時間反応させた。次に、シロキサンポリマーを得るため、この反応溶液を濃縮したところ、ゲル化し、保存安定性の悪いものであった。

【0046】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、塗布性に優れており、塗布後の被膜にムラ、筋などの欠陥が発生しない。また、保存中も粘度変化、塗布性劣化がなく、保存安定性が優れている。さらに、プロセスラティチュードが広く、パターン加工容易性を有している。